

И.Ф. ЧЕРВОНЫЙ, докт. техн. наук, проф., зав. каф., ЗГИА, Запорожье,
Е.Я. ШВЕЦ, канд. техн. наук, проф., прор., ЗГИА, Запорожье,
Ю.В. ГОЛОВКО, канд. техн. наук, доц., прор., ЗГИА, Запорожье,
С.Г. ЕГОРОВ, канд. техн. наук, доц., прор., ЗГИА, Запорожье

ТУННЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ

Запропоновано механізм «туннельного» переходу густини при прискореній кристалізації кремнію та германію, що враховує кристалохімічні аспекти кристалізації атомарних напівпровідників.

Ключові слова: кремній, германій, структура, густина, механізм кристалізації

Предложен механизм «туннельного» перехода плотности при ускоренной кристаллизации кремния и германия, учитывающий кристаллохимические аспекты кристаллизации атомарных полупроводников.

Ключевые слова: кремний, германий, структура, плотность, механизм кристаллизации

The mechanism of "tunnel" transition of density is offered at the accelerated crystallization of silicon and germanium, taking into account crystal-chemical aspects of crystallization of atomic semiconductors.

Keywords: silicon, germanium, structure, density, crystallization mechanism

1 Введение

Исследования, о которых идет речь в статье, относятся к областям материаловедения и технологии полупроводниковых материалов, к разделу высокотемпературной кристаллизации элементарных полупроводников (например, кремния, германия) из расплава.

Повышение производительности процесса выращивания монокристаллов кремния, предназначенных для микроэлектроники и солнечной энергетики, является одной из актуальных задач их производства.

2 Кристаллохимические аспекты фазового перехода жидкость – твердое тело в кремнии и германии

Принято считать, что при выращивании кристаллов одноатомных веществ лимитирующие факторы имеют физическую природу; это – кинетика на фронте кристаллизации и тепломассоперенос [1]. Типичные значения скорости выращивания таких монокристаллов ≈ 100 мм/час ($\approx 1,7$ мм/мин.). Промышленное выращивание монокристаллов кремния по методу Чохральского осуществляется со скоростями 1,0...1,6 мм/мин. [2], а по методу бестигельной зонной плавки (БЗП) $\approx 3...5$ мм/мин. [3]. Повышение скорости выращивания монокристалла обычно приводит к образованию дислокаций и в дальнейшем – к спонтанной кристаллизации и как результат – к росту поликристалла [4].

Однако ряд полученных экспериментальных результатов свидетельствуют о возможности существенного повышения скорости выращивания монокристалла кремния, не содержащего протяженных структурных дефектов (дислокаций,

дефектов упаковки, границ блоков, двойниковых ламелей) [5]. Отсюда следует, что помимо кинетики на фронте кристаллизации и тепломассопереноса существуют и иные факторы, оказывающие существенное влияние на скорость роста монокристаллов кремния и германия с высоким структурным совершенством.

Ранее [6] на основе анализа собственных и литературных экспериментальных данных нами был предложен механизм ускоренного роста монокристаллов кремния и германия, учитывающий кристаллохимические аспекты фазового перехода жидкость – твердое тело. В основу этого механизма положены известные экспериментальные факты, согласно которым при кристаллизации кремния и германия плотность упаковки атомов падает от величин 0,58 в кремнии и 0,507 - в германии [7] до 0,34 в их кристаллической фазе (структурный тип алмаза [8]). В то же время расстояние между ближайшими соседними атомами уменьшаются от величин 0,270 нм в кремнии и 0,275 нм - в германии [7] до 0,235 нм и 0,244 нм, соответственно, в их кристаллической фазе. Изменяются также координация атомов и тип химической связи между ними: в жидкой фазе координация октаэдрическая (координационное число $KЧ=6$) и тип связи – металлический, а в твердой - координация тетраэдрическая (координационное число $KЧ=4$) и тип связи – ковалентный. Согласно предложенному на основе вышеизложенных экспериментальных данных механизму, ускоренный рост монокристалла осуществляется путем скачкообразного изменения вблизи поверхности растущего кристалла кристаллохимических характеристик группировок атомов (составных частей расплава) от октаэдрической координации к тетраэдрической с последующим присоединением перестроившихся группировок к атомной ступеньке на его поверхности.

Изменение координации атомов и типа химической связи между ними при кристаллизации кремния и германия оказывают влияние и на плотность материала. Разуплотнение атомной упаковки при кристаллизации кремния и германия преобладает над уменьшением расстояния между ближайшими соседними атомами, в результате чего макроскопическая плотность твердой фазы уменьшается по сравнению с жидкой: до величины 2328 кг/м^3 от 2530 кг/м^3 в кремнии и до 5260 кг/м^3 от 5510 кг/м^3 - в германии [7].

Цель настоящей работы – проанализировать механизм изменения плотности кремния и германия при кристаллизации.

3 Механизм изменения плотности кремния и германия при кристаллизации

Уменьшение макроскопической плотности твердой фазы по сравнению с жидкой в германии и кремнии, как уже было отмечено выше, установлено экспериментально многими авторами (рис. 1).

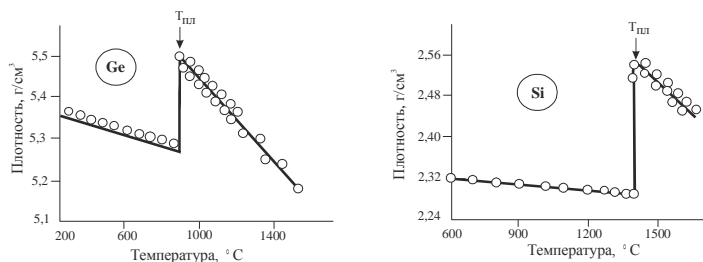


Рис.1. Температурная зависимость плотности германия и кремния, определенная по экспериментальным данным разных авторов [9]

Как видно на рис. 1, на температурной зависимости плотности германия и кремния наблюдается пик плотности в точке температуры плавления (кристаллизации). Из теории и практики выращивания монокристаллов из расплавов известно, что вблизи фронта кристаллизации необходимо создавать область переохлаждения ΔT , в которой градиент температуры $\text{grad}T$ значительно выше, чем в остальной части расплава [4]. В установках для выращивания монокристаллов из расплава по методу Чохральского максимальная скорость вытягивания монокристалла из расплава является функцией температурного градиента на фронте кристаллизации в направлении оси монокристалла:

$$V_{\max} = \frac{k}{h \cdot d} \cdot \frac{dT}{dx},$$

где k – коэффициент теплопроводности кристаллического кремния, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

h – удельная теплота плавления, $\text{Вт} \cdot \text{с} \cdot \text{кг}^{-1}$;

d – плотность монокристалла, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Но в реальных условиях величина максимально допустимой скорости вытягивания монокристалла на 30...50 % ниже теоретической величины V_{\max} [4]. При выращивании монокристалла кремния из расплава по методу бестигельной зонной плавки (БЗП) от величины соотношения $V_{\text{расч}}/\text{grad}T$ зависит тип микродефектов, образующихся в монокристалле [10]. Отсюда можно заключить, что высокая величина температурного градиента на фронте кристаллизации не только является необходимым условием для повышения скорости выращивания монокристалла из расплава, но и влияет на процессы присоединения атомов к растущему кристаллу.

В работе [11] при исследовании структуры расплава германия было показано, что его атомы образуют, среди возможных, цепочечный мотив со связью ковалентного типа. Общее число атомов, образующих в расплаве германия подобные фрагменты, увеличивается со снижением температуры расплава и вблизи температуры плавления 940°C составляет около 45 %. Согласно результатам моделирования, цепочки из атомов германия образуют ломаные линии, которые пересекаются между собой, а количество атомов в цепочке может достигать пяти (рис. 2).

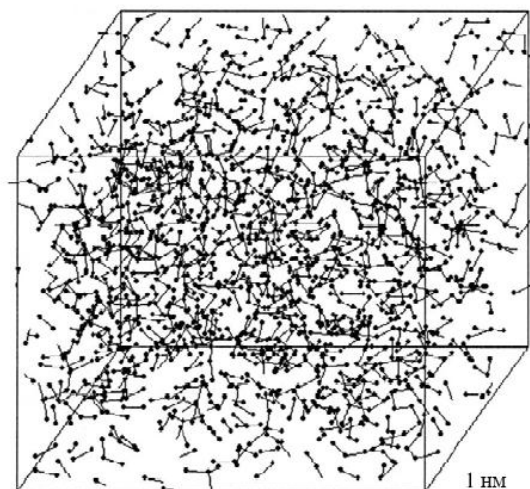


Рис. 2. Модель структуры жидкого германия [11]

К сожалению, авторами [11] не указываются углы между звеньями цепочки, что не дает возможности судить о координации ближайших соседей. В частности, угол $109,5^\circ$ свидетельствовал бы о тетраэдрической координации, свойственной ковалентной связи. Тем не менее, существование ковалентных связей между атомами в расплавах чистых германия, кремния и олова подтверждается и другими исследователями [12, 13].

Логично предположить, что в области переохлаждённого расплава на фронте кристаллизации концентрация группировок атомов с ковалентной связью внутри цепочек должна повышаться. На основании анализа приведённых выше экспериментальных фактов и теоретических предпосылок предлагаем следующий механизм кристаллизации кремния и германия.

В процессе выращивания монокристалла кремния на его поверхности, контактирующей с расплавом, вследствие обрыва периодичности кристаллической решетки образуется высокая концентрация ненасыщенных межатомных связей [8]. Высокая концентрация свободных валентностей на поверхности атомных ступенек с кристаллографической ориентировкой $\{111\}$ в решетке алмаза (рис. 3) приводит к созданию поверхностного потенциала. В условиях градиента температуры на фронте кристаллизации величина этого потенциала оказывается достаточной для корректировки взаимного пространственного расположения атомов внутри цепочки в соответствии с тетраэдрической координацией, а также для захвата атомами цепочек электронов из «электронного газа» жидкой фазы и образования ненасыщенных ковалентных связей по бокам цепочек (рис.3, справа вверху).

Переход происходит скачком при приближении атомных цепочек на короткое расстояние к поверхности кристалла, где достаточно велико ориентирующее влияние поверхностного потенциала. Такой переход осуществляется без разрушения связей в цепочке путём их переориентации под действием симметрии поверхностного потенциала растущего кристалла и стремления к sp^3 -гибридизации валентных электронов поверхностных и присоединяющихся атомов. Подобный переход к тетраэдрической (с углами $109,5^\circ$) координации связей между соседними атомами возможен и для атомной группировки с октаэдрической координацией ближних соседей (с $KЧ=6$ и прямыми углами между связями в «размытой» тепловыми колебаниями примитивной кубической решётке), типичной для жидкой фазы кремния и германия (смотри рис. 3, в центре, вверху).

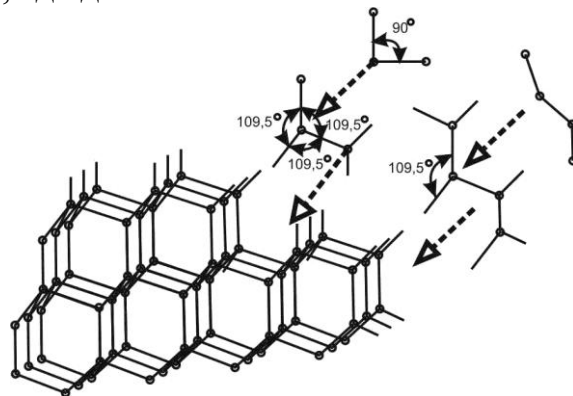


Рис. 3. Схема присоединения к краю ступеньки роста с поверхностью $\{111\}$ атомных группировок с тетраэдрической ориентацией ковалентных связей, сформировавшихся путем скачкообразного перехода их кристаллохимических характеристик в переохлаждённой области расплава вблизи фронта кристаллизации

Присоединение к атомной ступеньке на поверхности растущего кристалла не только отдельных атомов, но и их группировок с уже сформированной тетраэдрической ориентацией ковалентных связей способствует ускоренному росту кристалла без образования таких протяженных структурных дефектов, как дислокации, дефекты упаковки и двойники. Однако большой вклад в механизм

кристаллизации сформированных в жидкой фазе атомных группировок повышает вероятность образования вакансий в кристаллической решётке. При остывании монокристалла вакансии выделяются из твёрдого раствора в решётке, образуя микродефекты вакансионного типа (D-микродефекты), что наблюдалось нами и иными исследователями в эксперименте [5, 10].

Скачкообразный переход кристаллохимических характеристик атомных группировок в переохлаждённой области расплава вблизи фронта кристаллизации приводит и к скачкообразному («туннельному») переходу плотности в жидкой фазе кремния от $2,53 \text{ г/см}^3$ до $2,33 \text{ г/см}^3$ в его переохлаждённой области на фронте кристаллизации, минуя максимальное её значение при температуре, несколько превышающей температуру плавления (рис.4). При кристаллизации германия переход плотности составляет от $5,51 \text{ г/см}^3$ до $5,26 \text{ г/см}^3$, соответственно.

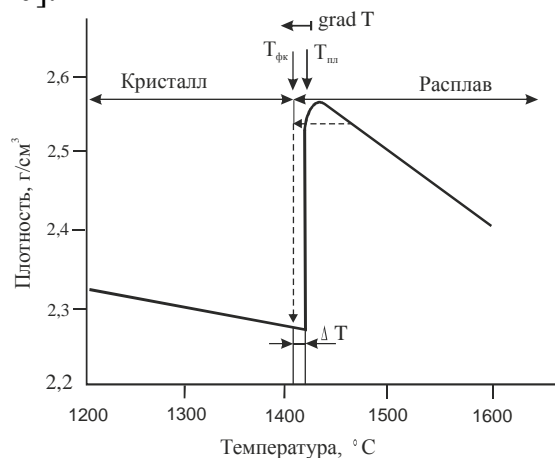


Рис. 4. «Туннельный» переход плотности кремния в жидкой фазе от $2,53 \text{ г/см}^3$ в расплаве до $2,33 \text{ г/см}^3$ в его переохлаждённой области на фронте кристаллизации

Выводы

Описанный выше вид кристаллизации может быть назван «туннельным» по следующим соображениям:

- переход плотности кремния в жидкой фазе от $2,53 \text{ г/см}^3$ до $2,33 \text{ г/см}^3$ — в его переохлаждённой области вблизи фронта кристаллизации происходит минуя максимальное её значение при температуре, несколько превышающей температуру плавления (рис.1);
- переход кристаллохимических характеристик группировок атомов в расплаве осуществляется без разрушения связей внутри группировки (а, следовательно, без затраты энергии на преодоление потенциального барьера, необходимого для такого разрушения) между входящими в них атомами. Переориентация связей и изменение их типа с металлического на ковалентный происходит под действием симметрии поверхностного потенциала растущего кристалла и в результате небольшого перекрытия электронных облаков атомов, принадлежащих кристаллу, и атомов группировок, близко подошедших к его поверхности.

По-существу, «туннельный» переход кристаллохимических характеристик группировок атомов - это способ самоорганизации атомов в расплаве вблизи фронта кристаллизации, осуществляющийся в результате стремления к sp^3 -гибридизации валентных электронов между атомами на поверхности атомной ступеньки растущего кристалла и присоединяющимися к нему атомами.

Список литературы: 1. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава / Х.С. Багдасаров. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. — 160 с. 2. Пат. 34160 Україна, МПК (2006) С30В. Спосіб вирощування монокристалів кремнію з розплаву / Воляр Р.М., Головка Ю.В., Єгоров

С.Г., Пожуєв І.В., Швець Є.Я.; заявник і патентовласник Запорізька держ. інж. акад. – № и 2008 04036; заявл. 31.03.2008; опубл. 25.07.2008, Бюл. № 14.**3.** Пат. 35367 Украина, МПК С 30 В 15/00. Спосіб вирощування монокристалів кремнію з розплаву / Пожуєв В.І., Воляр Р.М., Головка Ю.В., Єгоров С.Г., Швець Є.Я.; заявник й патентовласник Запорізька держ. інж. акад. – № и 2008 05593; заявл. 29.04.2008; опубл. 10.09.2008.**4.** Технология полупроводникового кремния / [Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф. и др.]; под ред. Э.С. Фалькевича. – М.: Металлургия, 1982. – 408 с.**5.** Воронков В.В. Влияние скорости роста и температурного градиента на тип микродефектов в бездислокационном кремнии / В.В. Воронков, Г.И. Воронкова, Н.В. Веселовская, М.Г. Веселовская, И.Ф. Червоный // Кристаллография. – 1984.- Вып. 6. – С. 1176-1181.**6.** Червоный И.Ф., Швець Е.Я., Головка Ю.В., Егоров С.Г. Механизм ускоренной кристаллизации кремния // Восточно-Европейский журнал передовых технологий, 2011. - № 6/5 (54). – С. 19-22.**7.** Полтавцев Ю.Г. Структура полупроводниковых расплавов / Ю.Г. Полтавцев. – М.: Металлургия, 1984. – 178 с.**8.** Шаскольская М.П. Кристаллография / М.П. Шаскольская. – М.: Высш. Школа, 1976. – 391 с.**9.** Глазов В.М. Жидкие полупроводники / В.М. Глазов, С.Н. Чижевская, Н.Н. Глаголева. – М.: Наука, 1967. – 244 с.**10.** Сорокин Л.М. Механизм образования микродефектов при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния / Л.М. Сорокин, А.А. Ситникова, И.Ф. Червоный, Э.С. Фалькевич // Физика твердого тела. – 1991. – Том 33. - № 11. - С. 3229-3234.**11.** Казимиров В.П. Характер упорядочения атомов в расплаве и поверхностные свойства простых эвтектических систем / В.П. Казимиров, А.С. Роик, В.М. Перевертайло, О.Б. Логинова, С.А. Лисовенко // Сверхтвердые материалы. – 2008. - №4. – С. 35.- 52. www.ism.kiev.ua**12.** Tsuji K. Pressure dependence of the structure of liquid group 14 elements / K. Tsuji., T. Hattrori, T. Mori et al // J. Phys.: Condens. Matter.- 2004. - № 16.- P. 989-996.**13.** Goto R. Structural and electronic properties of liquid Ge—Sn alloys: ab initio molecular-dynamic simulation / R. Goto, F. Shimojo, S. Nunejiri, K. Hoshino // J. Phys. Soc. Japan. - 2004. - 73, № 10.- P. 2746-2752.

Поступила в редколлегию 17.03.2012